**Aqueous viscoelastic surfactant solutions for skin and hair cleaning***Wassrige viskoelastische Tensidlosungen zur Haar- und Hautreinigung**Solutions aqueuses et viscoelastiques d'agents tensioactifs pour le nettoyage de la peau et des cheveux***Assignee:**

RWE-DEA Aktiengesellschaft fur Mineraloel und Chemie, (225592), Überseering 40, 22297
Hamburg, (DE), (Applicant designated States: all)

Inventor:

Balzer, Dieter, Dr., Talstrasse 21, D-45721 Haltern, (DE)

Legal Representative:

Schupfner, Gerhard D., Dr. Dipl.-Chem. et al (10853), Patentanwalte Muller,Schupfner &
Gauger Postfach 17 53, 21236 Buchholz, (DE)

Patent

Country Code/Number	Kind	Date
EP 681832	A2	November 15, 1995 (Basic)
EP 681832	A3	September 20, 2000

Application

Country Code/Number	Date
EP 95103283	March 08, 1995

Priority Application Number (Country Code, Number, Date): DE 4416566 (940511)**Designated States:** AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR; GB; IT; LI; NL; SE**International Patent Class:** A61K-007/50; A61K-007/06; A61K-007/48**Abstract:** EP 681832 A2 (Translated)

Viscoelastic surfactant solns. for cosmetic use

Viscoelastic aq. surfactant solns. for cleaning the hair and skin contain (by wt.): (a) 4-25% anionic surfactant; (b) 0-10% betaine surfactant; (c) 0-20% nonionic surfactant; (d) 0-6% electrolyte; (e) 0-5% water-soluble polymer; and (f) 0-5% other ingredients.

Components (a)-(c) are present in a total of at least 10% and components (c)-(e) are present in a total of 2-20%. The solns. have a shear modulus (G_0) of 50-500 Pa at 20-40 degrees C and pH 4-8, the angular velocity at which the storage and dissipation moduli are equal (V_e) being 0.1-60 rad/sec. Pref. (a) is an opt. ethoxylated 10-18C alkyl sulphate, a carboxymethylated fatty alcohol ethoxylate, an ethoxylated 10-18C alkyl sulphosuccinate, a 12-20C paraffin sulphonate, an opt. ethoxylated 10-18C alkyl phosphate, a 10-18C alkyl isethionate or a 10-20C olefin sulphonate. (b) is a 10-18C alkyl, alkylamido or imidazoline betaine. (c) is an ethoxylated fatty alcohol, an alkyl polyglucoside, a fatty acid N-alkyl-N-polyhydroxyalkylamide, an amine oxide or a sorbitan ester. (d) is an alkali metal,

THIS PAGE BLANK (verso)

ammonium or magnesium chloride or an alkali metal sulphate, carbonate or bicarbonate. (e) is xanthan or guar gum, a cellulose deriv., polyethylene glycol or a polyacrylate and has a molecular wt. of 200000-3000000. (f) may include oils, conditioners, medicinal agents, buffers, colourants, perfumes and preservatives

Abstract: EP 681832 A2

Viscoelastic surfactant solns. for cosmetic use

Viscoelastic aq. surfactant solns. for cleaning the hair and skin contain (by wt.): (a) 4-25% anionic surfactant; (b) 0-10% betaine surfactant; (c) 0-20% nonionic surfactant; (d) 0-6% electrolyte; (e) 0-5% water-soluble polymer; and (f) 0-5% other ingredients.

Components (a)-(c) are present in a total of atleast 10% and components (c)-(e) are present in a total of 2-20%. The solns. have a shear modulus (G_0) of 50-500 Pa at 20-40 degrees C and pH 4-8, the angular velocity at which the storage and dissipation moduli are equal (ω_e)) being 0.1-60 rad/sec. Pref. (a) is an opt. ethoxylated 10-18C alkyl sulphate, a carboxymethylated fatty alcohol ethoxylate, an ethoxylated 10-18C alkyl sulphosuccinate, a 12-20C paraffin sulphonate, an opt. ethoxylated 10-18C alkyl phosphate, a 10-18C alkyl isethionate or a 10-20C olefin sulphonate. (b) is a 10-18C alkyl, alkylamido or imidazoline betaine. (c) is an ethoxylated fatty alcohol, an alkyl polyglucoside, a fatty acid N-alkyl-N-polyhydroxyalkylamide, an amine oxide or a sorbitan ester. (d) is an alkali metal, ammonium or magnesium chloride or an alkali metal sulphate, carbonate or bicarbonate. (e) is xanthan or guar gum, a cellulose deriv., polyethylene glycol or a polyacrylate and has a molecular wt. of 200000-3000000. (f)may include oils, conditioners, medicinal agents, buffers, colourants, perfumes and preservatives

Abstract: EP 681832 A2

Die Erfindung betrifft wasrige, viskoelastische Tensidlosungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

- A: 4 bis25 Gew.-% anionisches Tensid,
- B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
- C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
- E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,

F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, das die Summe aus A, B und Cmindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wasrige Lösung, liegt.

Der Schermodul G(tiefgestellt(o)) der Lösung liegt bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 zwischen 50 und 500 Pa. Die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G" liegen im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s⁻¹(sup 1).

Durch Einhalten dieser Bedingungen erhalten die Flüssigkeiten für die vorgesehenen Anwendungszwecke optimales Fließverhalten.

Note:

Figure number on first page: NONE

THIS PAGE BLANK (MSPC)

Legal Status

Type	Pub Date	Kind	Description
Change:	000913	A2	International Patent Classification changed: 20000727
Assignee:	20000105	A2	Transfer of rights to new applicant: RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FUR MINERALOEL UND CHEMIE (225592) Uberseering 40 22297 Hamburg DE
Search Report:	000920	A3	Separate publication of the search report
Application:	951115	A2	Published application (A1 with Search Report; A2 without Search Report)
Assignee:	991013	A2	Transfer of rights to new applicant: Degussa-Huls Aktiengesellschaft (2675060) 60287 Frankfurt am Main DE
Change:	991208	A2	Legal representative(s) changed 19991020

Language (Publication, Procedural, Application): German; German; German

Specification:

EP 681832 A2

Die Erfindung betrifft wasrige Haar- und Hautreinigungsmittel vom Typ Shampoo, Duschgel, Badegel bzw. allgemein wasrige kosmetische Reinigungsflüssigkeiten mit gewöhnlich hohem Schaumvermögen, für die aus Applikationsgründen eine erhöhte Viskosität notwendig bzw. erwünscht ist.

Solche Systeme basierten in der Vergangenheit vorwiegend auf anionischen Tensiden, wie insbesondere Fettalkoholsulfaten bzw. Fettalkoholethersulfaten ggf. in Kombination mit Fettsäureamiden, also Tensidkombinationen, die sich mit Elektrolyten leicht verdicken lassen. Alternativ hat man in neuerer Zeit aus Gründen hoherer Hautfreundlichkeit Carbobetaine und Sulfosuccinate mit hinzugenommen. Als Verdickungsmittel dieser Systeme eignen sich ebenfalls Fettalkoholoxethylate mit relativ niedrigem Ethoxylierungsgrad (vgl. A. Behler et al., SOFW 116, 60 (1990)) bzw. Alkylpolyglycoside (EP 0 070 074, EP 0 384 983).

Weiterhin werden in manchen Fällen wasserlösliche Polymere als Verdicker den vorwiegend anionischen Tensiden zugesetzt.

Bei allen diesen Formulierungen werden in der Literatur rheologisch nur Daten zur Viskosität diskutiert, Grenzen für eine etwaig vorhandene Elastizität bleiben hingegen unerwähnt.

Viskoelastische Tensidlösungen (H. Hoffmann und H. Rehage in Surfactant Solutions, Surfactant Science Series Vol. 22, Ed. R. Zana, New York, 1987, S. 209 ff.), Systeme also, die sowohl ausgeprägte viskose wie elastische Eigenschaften haben, die bei der Zufuhr von mechanischer Energie also gleichzeitig mit der Umwandlung in Wärme und der Speicherung mechanischer Energie antworten, wurden vor allem bei quaternären Ammoniumverbindungen in Gegenwart stark bindender Gegenionen beobachtet. Typisch ist das Beispiel Cetylpyridiniumsalicylat. Aber auch andere kationische Tenside, wie etwa Hexadecyltrimethylammoniumbromid in Gegenwart extrem hoher

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Salzkonzentrationen, zeigen viskoelastisches Verhalten (A. Khatory et al. Langmuir 9, 1456 (1993)). Anwendung finden solche Beobachtungen bei speziellen Reinigern, die möglichst unverdunnt durch unbewegtes Wasser zum Ort ihrer Wirkung zu transportieren sind, wie z. B. tensidarme, hochalkalische und elektrolythaltige Rohrreiniger (EP 0 317 066). In anderen Fällen wird das viskoelastische Verhalten von Reinigungslosungen durch zugesetzte stark vernetzte Polymere, diesebst deutlich elastisch wirken, erzwungen (EP 0 398 021, EP 0 584 877). Bei einfachen Tensidlosungen, wie insbesondere den anwendungstechnisch so bedeutsamen anionischen Tensiden, wurde viskoelastisches Verhalten bisher nicht beschrieben. Unter Tensidlosungen im Sinne dieser Erfindung werden Flüssigkeiten verstanden, die auch dispergierte Stoffe enthalten können.

Kurzlich haben wir nun beobachtet, dass bereits wasrige Fettalkoholethersulfatlosungen bei für Personal-Care-Formulierungen üblichen Konzentrationen in Gegenwart üblicher Elektrolytmengen ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten zeigen. Dieser Befund wurde ebenfalls bei Mischungen von Ethersulfaten mit anderen anionischen Tensiden oder mit Betainen oder mit Fettalkoholoxethylenerhalten. Bei Kombinationen aus Fettalkoholethersulfaten mit Alkylpolyglykosiden wurde in manchen Fällen auch viskoelastisches Verhalten beobachtet, ohne dass hier Elektrolyte zugesetzt werden müssen. Durch Zusatz von typischen Polymeren oder anderen bei Personal-Care-Formulierungen üblichen Ingredienzien wird das viskoelastische Verhalten nicht grundsätzlich verändert, sondern meist nur modifiziert, wobei hier weniger an hochvernetzte Polymere mit extrem hohen Molmassen als an übliche Kettenmoleküle, insbesondere Naturprodukte oder modifizierte Naturprodukte, gedacht wird.

Die viskoelastischen Effekte beim Fließverhalten von wasrigen Personal-Care-Lösungen haben erhebliche Bedeutung für deren Anwendung. Wesentlich sind hierbei vor allem zwei Prozesse, nämlich die Entnahme aus dem Vorratsgefäß und die Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar. Während der erste Prozess gewöhnlich bei relativ geringen Scherraten bis zu ca. 10 s⁻¹ abläuft, erfolgt die Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar bei wesentlich höheren Krafteinwirkungen, gewöhnlich bei Scherraten oberhalb 100 s⁻¹. Die bisher ausschließlich auf Viskositätsdaten gestützte Diskussion forderte daher strukturviskoses Fließverhalten, wodurch ein langsamer Fluss aus dem Vorratsgefäß, eine einfache Dosierung verbunden mit dem Eindruck hoher Wirkstoffkonzentration, sowie eine einfache Verteilung auf der Haut gewährleistet sind. Da jedoch strukturviskose Tensidsysteme häufig viskoelastische Effekte zeigen und die elastischen Anteile mit steigenden Kräften meist stark zunehmen, ist die bisher geübte Diskussion unzureichend und muss auf der Basis der Viskoelastizitätsbetrachtung korrigiert werden. Demnach dürfen die elastischen Anteile nicht zu hoch werden, da sonst eine befriedigende Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar erschwert wird. Außerdem führt hohe Elastizität beim Ausfluss der Flüssigkeit zu einem wenig ansprechenden Oszillieren des unformig dicken Flüssigkeitsfadens im Gefäßhals; die Flüssigkeit stromt zurück, wenn die Gefäßneigung nur wenig zurückgenommen wird. Ausschließlich visköse Systeme hingegen neigen zur Bildung sehr langer, sich verjüngender Fäden, ebenfalls ein ästhetisch sehr unbefriedigendes Verhalten. Optimales Fließverhalten der Flüssigkeit wird man daher nur dann erwarten können, wenn Viskosität und Elastizität der Flüssigkeit aufeinander abgestimmt sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, die Grenzen des viskoelastischen Verhaltens von Tensidlosungen aufzufinden, die ein optimales, d. h. vom Verbraucher erwünschtes, Fließverhalten gewährleisten.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die erfindungsgemäsen Tensidlosungen und das Verfahren zur gezielten Herstellung dieser Tensidlosungen. Danach werden Lösungen aus 4 bis 25 % anionischem Tensid im wesentlichen mit 0 bis 10 % betainischem Tensid und/oder 0 bis 20 % nichtionischem Tensid und/oder 0 bis 6 % Elektrolyt und/oder 0 bis 5 % wasserlöslichen Polymeren und/oder 0 bis 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

% weiteren Inhaltsstoffen so zusammengesetzt, das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G(tiefgestellt(o)) der Losung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G" im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s^{(sup -)(sup 1)} liegen. Bevorzugt sind solche Lösungen, bei denen G(tiefgestellt(o)) zwischen 70 und 450 Pa sowie die Bedingungen für die von G' und G" im Kreisfrequenzbereich 0,3 bis 50 rad s^{(sup -)(sup 1)} liegen.

Die Erfindung betrifft daher wasrige, viskoelastische Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,

B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,

C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,

D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,

E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,

F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wasrige Lösung, liegt und das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G(tiefgestellt(o)) der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G" im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s^{(sup -)(sup 1)} liegen.

Bevorzugt sind die Mengen A: 5 bis 20 Gew.-%, B: 0 bis 8 Gew.-%, C: 0 bis 15 Gew.-%, D: 0 bis 5 Gew.-%, E: 0 bis 4 Gew.-%, wobei die Summe aus C, D und E bezogen auf die wasrige Lösung 3 bis 15 Gew.-% betragen soll.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur gezielten Herstellung wasriger, viskoelastischer Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,

B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,

C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,

D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,

E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,

F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile aufgrund physikalischer Messungen so ausgewählt werden, dass die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wasrige Lösung, liegt, und das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G(tiefgestellt(o)) der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die

THIS PAGE BLANK (08P10)

Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G" im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s⁻¹(sup 1) liegen.

Hierbei werden die anionischen Tenside ausgewählt aus den Gruppen Fettalkoholsulfate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Fettalkoholethersulfate mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Monoalkyloxethylatsulfosuccinate mit 1 bis 7 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Paraffinsulfonate auf der Basis C₁(sub 1)(sub 2)- bis C₁(sub 2)(sub 0)-Paraffin, Phosphorsaureester von C₁(sub 1)(sub 0) - bis C₁(sub 1)(sub 8)-Fettalkoholen und auch Phosphorsaureester oxethylierter C₁(sub 1)(sub 0)- bis C₁(sub 1)(sub 8)-Fettalkohole mit 3 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, carboxymethylierte C₁(sub 1)(sub 0)- bis C₁(sub 1)(sub 8)-Fettalkoholoxethylate mit 2 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, C₁(sub 1)(sub 0)- bis C₁(sub 1)(sub 8)-Alkylsulfonate und C₁(sub 1)(sub 2)- bis C₁(sub 2)(sub 0)-Olefinsulfonate sowie deren Gemischen. Besonders bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate. Als Kationen werden Alkali-, Ammonium-, C₁(sub 1)- bis C₁(sub 3)-Alkylammonium- oder Magnesium-Ionen bevorzugt.

Unter betainischen Tensiden sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine sowie Imidazolinbetaine, alle mit mindestens einer langkettigen Alkylgruppe von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie deren Mischungen zu verstehen (vgl. J. Falbe "Surfactants in Consumer Products", London 1987, S. 117 ff.). Als Beispiel für ein Alkylamidobetain sei das Kokoamidopropylbetain genannt.

Die nichtionischen Tenside werden ausgewählt aus den Gruppen Fettalkoholoxethylate, Alkylpolyglykoside, Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyamide, Aminoxide, Sorbitanester und deren Gemischen. Dabei entsprechen die Fettalkoholoxethylate der Formel I

(Chemische Formel weglassen)

worin R einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl zwischen 1 und 8 bedeuten. Bevorzugt werden für m Zahlen zwischen 2 und 6. Die Alkylpolyglykoside entsprechend der Formel II

(Chemische Formel weglassen)

in der R' gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und Z(tiefgestellt(n)) ein Oligoglycosylradikal bestehend aus 1 bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten bzw. Mischungen davon bedeuten. Bevorzugt sind Alkylglucoside mit Glucosidierungsgraden zwischen 1,1 und 2. Alkylpolyglucoside sind sehr umweltfreundliche neue Tenside, die inzwischen aber gut beschrieben sind (vgl. EP 0 070 074, EP 0 384 983; D. Balzer, Tenside Surf. Det. 28, 419 (1991) oder D. Balzer, Langmuir 9, 3375 (1993)).

N-Alkylpolyhydroxyfettsäureamide entsprechen der Formel III (siehe Patentzeichnung im original Dokument)

in der R" einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R₁(sub 1) Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl und X ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit mindestens 3 Hydroxygruppen oder Gemische davon bedeuten. Besonders bevorzugte Fettsäure-N-Alkylpolyhydroxyamide sind Fettsäure-N-Methylglucamide der Formel IIIa (siehe Patentzeichnung im original Dokument)

in der R" einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen können bekanntermaßen durch Umsetzung von Fettsäuren bzw. Fettsäureestern mit ggf. N-substituiertem Polyhydroxyalkylamin in der Schmelze,

THIS PAGE BLANK USES

ggf. in Gegenwart alkalischer Katalysatoren hergestellt werden (vgl. EP 0 285 768).

Aminoxide entsprechen der Formel IV (siehe Patentzeichnung im original Dokument) worin R["] einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und R_(sub 3) und R_(sub 4) kurzkettige C_(sub 1)- bis C_(sub 3)-Alkylreste bedeuten.

Bevorzugt werden C_(sub 1)(sub 2)- bis C_(sub 1)(sub 8)-Alkyldimethylaminoxide, die sich z. B. durch H_(sub 2)O_(sub 2)-Oxydation der diesbezüglichen tertiären Amine herstellen lassen (vgl. DE 30 14 510).

Sorbitanester werden u. a. von Atlas Powder Co. unter der Bezeichnung SPAN(hochgestellt(R) bzw. TWEEN(hochgestellt(R) vertrieben.

Als zuzusetzende Elektrolyte kommen alle Salze in Frage, die sowohl toxikologisch unbedenklich als auch mit den anderen Bestandteilen der Zubereitung verträglich sind. Bevorzugt sind dies NaCl und NH_(sub 4)Cl, aber auch MgCl_(sub 2), Na_(sub 2)SO_(sub 4) und auch Alkalosalze von Carbonsäuren wie Natriumcitrat.

Wasserlösliche Polymere dienen bei den erfindungsgemäsen Tensidlösungen einer ggf. zweckmäigen gewöhnlich geringfügigen Modifizierung des rheologischen Profils, das im wesentlichen von der Kombination Tenside/Elektrolyt vorgegeben wird. Gemeint sind hier natürliche Polysaccharide bzw. ihre Derivate wie Xanthan, Guarerivate, Natriumalginat, Cellulosederivate wie Hydroxypropyl- oder Hydroxyethylcellulose, aber auch Polyethylenoxide und Polyacrylate. Die Molmassen liegen zwischen 200 000 und 3 000 000 g/mol. Bei Derivaten von Polyethylenoxid bzw. oxethylierten mehrwertigen Alkoholen entsprechend EP 0 511 466 liegen auch niedrigere Molmassen vor. Diese Stoffe oder ihre Gemische werden in Konzentrationen bis zu 5 %, vorzugsweise bis zu 4 %, der erfindungsgemäsen Tensidlösung zugesetzt.

Weitere Inhaltsstoffe sind Konditioniermittel (insbesondere kationische Polymere wie z. B. kationische Guartypen oder Hydroxethylcellulosen bzw. auch andere kationische Polymere entsprechend EP 0 337 354), quaternäre Tenside z. B. vom Typ langketiger Alkyltrimethylammoniumchloride, Silikonole vom Typ Dimethylpolysiloxan, ruckfettende Substanzen wie Glyceride vom MIGLYOL(hochgestellt(R)-, SOFTIGEN(hochgestellt(R)- oder SOFTISAN(hochgestellt(R)-Typ, besonders hautvertragliche Stoffe wie Eiweißfettsäurekondensate, herstellbar z. B. durch Umsetzung von Pflanzen- oder Tierproteinhydrolysaten und Fettsäurechloriden. Weitere Inhaltsstoffe sind auch spezielle medizinisch wirksame Verbindungen, Puffersubstanzen, Konservierungsmittel und Farbstoffe. Die erfindungsgemäsen Reinigungsflüssigkeiten werden auf einen hautfreundlichen, gewöhnlich schwach-sauren pH-Wert eingestellt.

Die erfindungsgemäsen charakteristischen Größen für das jeweilige System G(tiefgestellt(o)) und die Strukturrelaxationszeit (tau) bzw. ihr reziproker Wert resultieren aus Gleichung (5)bzw. (7). Da G' auch bei Nicht-Maxwell'schen Verhalten bei höheren Frequenzen einem Sättigungswert G(tiefgestellt(o)) zustrebt, gilt Gleichung (5) auch für solche Systeme.

Die erfindungsgemäsen Komponenten der wasrigen Tensidlösung werden unter Ruhren - ggf. nach vorheriger Lösung in Wasser - zusammengegeben und nach einer Equilibrierungszeit von wenigstens 24 h und sorgfältig geprüfter Blasenfreiheit der rheologischen Untersuchung unterworfen. Hierzu dienen Oszillationsviskosimeter (u. a. Haake CV 20), die die gleichzeitige Ermittlung von

THIS PAGE BLANK (USPTO)

elastischem und viskosem Anteil gestatten. Dies setzt voraus, dass die Messung im linear-viskoelastischen Bereich durchgeföhrt wird, der sich mittels Deformationstest ermitteln lässt. Mit der so festgestellten maximalen Amplitude wird die Oszillation der Reinigungslosung bei konstanter Temperatur über den gesamten Frequenzbereich durchgeföhrt. Registriert werden der Speichermodul G' als elastischer und der Verlustmodul G'' als viskoser Anteil der dem System zugeführten Energie. Es wurde festgestellt, dass sich die erfundungsgemäsen wasrigen Tensidlösungen in den meisten Fällen wie Maxwell'sche Flüssigkeiten (H. Hoffmann und H. Rehage, loc. cit.) verhalten (vgl. Abb. 1). Danach gilt für (siehe Patentzeichnung im original Dokument) und für (siehe Patentzeichnung im original Dokument) worin (ω) die Kreisfrequenz (rad s⁻¹), (τ) (s) die Strukturrelaxationszeit und G (tiefgestellt(o)) (Pa) den Schermodul bedeuten.

Interessante Grenzfälle sind zu berücksichtigen:

Für niedrige Frequenzen (ω) (τ) .<< 1 </DFG> (Formel weglassen) (Formel weglassen) </DFG> und für hohe Frequenzen (ω) (τ) .>> 1 (Formel weglassen) Für den Fall $G' = G''$ folgt </DFG> (Formel weglassen) (Formel weglassen)</DFG> wobei (τ) die Struktur-Relaxationszeit der Flüssigkeit ist.

Beispiele

Die nachstehenden Beispiele sollen das erfundungsgemäse Verfahren erläutern.

Die Lösungen wurden auf pH 6 eingestellt sowie bei 25 (degree)C rheologisch vermessen. Die Tabelle enthält neben überwiegend erfundungsgemäsen Beispielen auch einige Vergleichsbeispiele, denen Reinigungsflüssigkeiten mit unzureichenden rheologischen Eigenschaften entsprechen, weil sie entweder zu geringe elastische Anteile aufweisen (Beispiel 2 und 5) bzw. ihr (ω)-Wert zu hoch (Beispiel 20) oder zu niedrig (Beispiel 18) liegt.

Die in der folgenden Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

FAES: C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Fettalkoholethersulfat-Natriumsalz mit 2 mol

Ethylenoxid/mol

FAECM: carboxymethyliertes C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Fettalkoholoxethylat-Natriumsalz mit 4,5 mol Ethylenoxid/mol

FASS: C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Fettalkoholoxethylatsulfosuccinat-Natriumsalz mit 3 mol Ethylenoxid/mol

Betain: C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Fettsaureamidopropylbetain

FAO: C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Fettalkoholoxethylat mit 3 mol Ethylenoxid/mol

APG: C₁(sub 2)C₁(sub 4)-Alkylpolyglucosid mit einem Glucosidierungsgrad von 1,2

FAGA: C₁(sub 2)-Fettsaure-N-methylglucamid

PEG: POLYOX(hochgestellt(R) Resin WSR N-60 K, Union Carbide

Guarderivat: JAGUAR(hochgestellt(R) HP 60, Meyhall

Xanthan: KELTROL(hochgestellt(R) T,Kelco

Silikonol: AK 100, Wacker

JR 400: UCARE(hochgestellt(R) JR 400 von Amercol

Eiweißfettsäurekondensat: LAMEPON(hochgestellt(R) S, Henkel

SOFTIGEN(hochgestellt(R) 767: Oxethyliertes Capryl-Caprinssäurepartialglycerid, Huls AG (siehe Patentzeichnung im original Dokument) (siehe Patentzeichnung im original Dokument) (siehe Patentzeichnung im original Dokument) (siehe Patentzeichnung im original Dokument)

Claims:

THIS PAGE BLANK (U877C)

EP 681832 A2

1. Wasrige, viskoelastische Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,

B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,

C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,

D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,

E: 0 bis 5Gew.-% wasserlosliches Polymer,

F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, das die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wasrige Lösung, liegt, und das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G(tiefgestellt(o)) der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G" im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s⁻¹(sup 1) liegen.

2. Wasrige, viskoelastische Tensidlösung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G(tiefgestellt (o)) der Lösung zwischen 70 und 450 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von G' und G" im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,3 und 50 rad s⁻¹(sup 1) liegen.

3. Wasrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
das die anionischen Tenside aus den Gruppen Fettalkoholsulfate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Fettalkoholethersulfate mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, carboxymethylierte Fettalkoholoxethylate mit 2 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, Monoalkyloxethylsulfosuccinate mit 1 bis 7 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Paraffinsulfonate mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Phosphorsaureester von C₁(sub 0)- bis C₁(sub 8)-Fettalkoholen und Phosphorsaureester oxethylierter C₁(sub 0)- bis C₁(sub 8)-Fettalkohole, C₁(sub 0)-bis C₁(sub 8)-Alkylsethionate sowie Olefinsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen und Alkali-, Ammonium-, C₁-bis C₃-Alkylammonium bzw. Mg als Gegenionen bzw. ihren Gemischen ausgewählt werden.

4. Wasrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
das als betainische Tenside Alkylamidobetaine, Alkylbetaine sowie Imidazolinbetaine jeweils mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe bzw. deren Gemische eingesetzt werden.

5. Wasrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

das als nichtionische Tenside Fettalkoholoxethylate, Alkylpolyglucoside, Fettsaure-N-alkylpolyhydroxyamide, Aminoxide, Sorbitanester und deren Gemische verwendet werden.

6. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
das die Fettalkoholoxethylate durch die Formel I

(Chemische Formel weglassen)

in der R gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl zwischen 1 und 8 ist, beschrieben werden.

7. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
das die Alkylpolyglycoside durch die Formel II

(Chemische Formel weglassen)

in der R' gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen und Z(tiefgestellt(n)) ein Oligoglycosylradikal bestehend aus 1 bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten bzw. Mischungen davon bedeuten, beschrieben werden.

8. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
das die N-Alkylpolyhydroxyfettsaureamide der Formel III (siehe Patentzeichnung im original Dokument) entsprechen,
in der R" einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R(sub 1) Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl und X ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit mindestens 3 Hydroxygruppen oder Gemische davon bedeuten.

9. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
das die Fettsaure-N-Alkylpolyhydroxyamide Fettsaure-N-Methylglucamide der Formel IIIa (siehe Patentzeichnung im original Dokument) entsprechen, in der R" einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet.

10. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
das die Alkylaminoxide der Formel IV (siehe Patentzeichnung im original Dokument) entsprechen,
in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und R(sub 3) bzw. R(sub 4) Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl bedeuten.

11. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
das als Elektrolyt Alkali-, Ammonium-, Magnesiumchlorid, Alkalisulfat oder carbonsaure Alkalialze sowie deren Mischungen verwendet werden.

12. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
das als wasserlösliche Polymere Polysaccharide vom Xanthan bzw. Guar Typ, deren Derivate,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Cellulosederivate, Polyethylenoxide sowie Polyacrylate eingesetzt werden.

13. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
das die Polymere Molmassen zwischen 200 000 und 3 000 000 g/mol besitzen.

14. Wasrige, viskoelastische Tensidlosung nach den Ansprüchen 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
das als weitere Inhaltsstoffe Ruckfetter, Konditioniermittel, medizinische Wirkstoffe,
Puffersubstanzen, Farbstoffe, Parfums und Konservierungsstoffe eingesetzt werden.

15. Verfahren zur gezielten Herstellung wasriger, viskoelastischer Tensidlösungen zur Reinigung von
Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,

B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,

C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,

D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,

E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,

F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, das die Bestandteile aufgrund physikalischer Messungen so ausgewählt werden, das die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wasrige Lösung, liegt, und das bei Temperaturen zwischen 20 und 40 (degree)C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_{(tiefgestellt(o))} der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad s⁻¹ liegen.

European Patents Fulltext

© 2001 European Patent Office (EPO). All rights reserved.

Dialog® File Number 348 Accession Number 721370

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 681 832 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95103283.8

(51) Int. Cl. 6: A61K 7/50

(22) Anmeldetag: 08.03.95

(30) Priorität: 11.05.94 DE 4416566

(71) Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.95 Patentblatt 95/46

D-45764 Marl (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Balzer, Dieter, Dr.
Talstrasse 21
D-45721 Haltern (DE)

(54) Wässrige viskoelastische Tensidlösungen zur Haar- und Hautreinigung.

(57) Die Erfindung betrifft wässrige, viskoelastische Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

- A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
- B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
- C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
- E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
- F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wässrige Lösung, liegt.

Der Schermodul G_0 der Lösung liegt bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 zwischen 50 und 500 Pa. Die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' liegen im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad·s⁻¹.

Durch Einhalten dieser Bedingungen erhalten die Flüssigkeiten für die vorgesehenen Anwendungszwecke optimales Fließverhalten.

EP 0 681 832 A2

Die Erfindung betrifft wäßrige Haar- und Hautreinigungsmittel vom Typ Shampoo, Duschgel, Badegel bzw. allgemein wäßrige kosmetische Reinigungsflüssigkeiten mit gewöhnlich hohem Schäumvermögen, für die aus Applikationsgründen eine erhöhte Viskosität notwendig bzw. erwünscht ist.

Solche Systeme basierten in der Vergangenheit vorwiegend auf anionischen Tensiden, wie insbesonde-

- s re Fettalkoholsulfaten bzw. Fettalkoholethersulfaten ggf. in Kombination mit Fettsäureamiden, also Tensidkombinationen, die sich mit Elektrolyten leicht verdicken lassen. Alternativ hat man in neuerer Zeit aus Gründen höherer Hautfreundlichkeit Carbobetaine und Sulfosuccinate mit hinzugenommen. Als Verdickungsmittel dieser Systeme eignen sich ebenfalls Fettalkoholoxethylate mit relativ niedrigem Ethoxylierungsgrad [vgl. A. Behler et al., SÖFW 116, 60 (1990)] bzw. Alkylpolyglycoside (EP 0 070 074, EP 0 384 983).

Weiterhin werden in manchen Fällen wasserlösliche Polymere als Verdicker den vorwiegend anionischen Tensiden zugesetzt.

Bei allen diesen Formulierungen werden in der Literatur rheologisch nur Daten zur Viskosität diskutiert, Grenzen für eine etwaig vorhandene Elastizität bleiben hingegen unerwähnt.

- 15 Viskoelastische Tensidlösungen (H. Hoffmann und H. Rehage in Surfactant Solutions, Surfactant Science Series Vol. 22, Ed. R. Zana, New York, 1987, S. 209 ff.), Systeme also, die sowohl ausgeprägte viskose wie elastische Eigenschaften haben, die bei der Zufuhr von mechanischer Energie also gleichzeitig mit der Umwandlung in Wärme und der Speicherung mechanischer Energie antworten, wurden vor allem bei quaternären Ammoniumverbindungen in Gegenwart stark bindender Gegenionen beobachtet. Typisch 20 ist das Beispiel Cetylpyridiniumsalicylat. Aber auch andere kationische Tenside, wie etwa Hexadecyltrimethylammoniumbromid in Gegenwart extrem hoher Salzkonzentrationen, zeigen viskoelastisches Verhalten [A. Khatory et al. Langmuir 9, 1456 (1993)]. Anwendung finden solche Beobachtungen bei speziellen Reinigern, die möglichst unverdünnt durch unbewegtes Wasser zum Ort ihrer Wirkung zu transportieren sind, wie z. B. tensidarme, hochalkali- und elektrolythaltige Rohrreiniger (EP 0 317 066). In anderen Fällen 25 wird das viskoelastische Verhalten von Reinigungslösungen durch zugesetzte stark vernetzte Polymere, die selbst deutlich elastisch wirken, erzwungen (EP 0 398 021, EP 0 584 877). Bei einfachen Tensidlösungen, wie insbesondere den anwendungstechnisch so bedeutsamen anionischen Tensiden, wurde viskoelastisches Verhalten bisher nicht beschrieben. Unter Tensidlösungen im Sinne dieser Erfindung werden Flüssigkeiten verstanden, die auch dispergierte Stoffe enthalten können.

- 30 Kürzlich haben wir nun beobachtet, daß bereits wäßrige Fettalkoholethersulfatlösungen bei für Personal-Care-Formulierungen üblichen Konzentrationen in Gegenwart üblicher Elektrolytmengen ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten zeigen. Dieser Befund wurde ebenfalls bei Mischungen von Ethersulfaten mit anderen anionischen Tensiden oder mit Betainen oder mit Fettalkoholoxethylaten erhalten. Bei Kombinationen aus Fettalkoholethersulfaten mit Alkylpolyglykosiden wurde in manchen Fällen auch viskoelastisches 35 Verhalten beobachtet, ohne daß hier Elektrolyte zugesetzt werden müssen. Durch Zusatz von typischen Polymeren oder anderen bei Personal-Care-Formulierungen üblichen Ingredienzien wird das viskoelastische Verhalten nicht grundsätzlich verändert, sondern meist nur modifiziert, wobei hier weniger an hochvernetzte Polymere mit extrem hohen Molmassen als an übliche Kettenmoleküle, insbesondere Naturprodukte oder modifizierte Naturprodukte, gedacht wird.

- 40 Die viskoelastischen Effekte beim Fließverhalten von wäßrigen Personal-Care-Lösungen haben erhebliche Bedeutung für deren Anwendung. Wesentlich sind hierbei vor allem zwei Prozesse, nämlich die Entnahme aus dem Vorratsgefäß und die Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar. Während der erste Prozeß gewöhnlich bei relativ geringen Scherraten bis zu ca. 10 s^{-1} abläuft, erfolgt die Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar bei wesentlich höheren Krafteinwirkungen, gewöhnlich bei Scherraten oberhalb 100 s^{-1} . Die bisher ausschließlich auf Viskositätsdaten gestützte Diskussion forderte daher strukturviskoses Fließverhalten, wodurch ein langsamer Fluß aus dem Vorratsgefäß, eine einfache Dosierung verbunden mit dem Eindruck hoher Wirkstoffkonzentration, sowie eine einfache Verteilung auf der Haut gewährleistet sind. Da jedoch strukturviskose Tensidsysteme häufig viskoelastische Effekte zeigen und die elastischen Anteile mit steigenden Kräften meist stark zunehmen, ist die bisher geübte Diskussion unzureichend und muß auf 50 der Basis der Viskoelastizitätsbetrachtung korrigiert werden. Demnach dürfen die elastischen Anteile nicht zu hoch werden, da sonst eine befriedigende Verteilung auf der Haut bzw. dem Haar erschwert wird. Außerdem führt hohe Elastizität beim Ausfluß der Flüssigkeit zu einem wenig ansprechenden Oszillieren des unförmig dicken Flüssigkeitsfadens im Gefäßhals; die Flüssigkeit strömt zurück, wenn die Gefäßneigung nur wenig zurückgenommen wird. Ausschließlich viskose Systeme hingegen neigen zur Bildung sehr langer, sich verjüngender Fäden, ebenfalls ein ästhetisch sehr unbefriedigendes Verhalten. Optimales Fließverhalten der Flüssigkeit wird man daher nur dann erwarten können, wenn Viskosität und Elastizität der Flüssigkeit aufeinander abgestimmt sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, die Grenzen des viskoelastischen Verhaltens von Tensidlösungen aufzufinden, die ein optimales, d. h. vom Verbraucher erwünschtes, Fließverhalten gewährleisten.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die erfundungsgemäßen Tensidlösungen und das Verfahren zur gezielten Herstellung dieser Tensidlösungen. Danach werden Lösungen aus 4 bis 25 % anionischem Tensid im wesentlichen mit 0 bis 10 % betainischem Tensid und/oder 0 bis 20 % nichtionischem Tensid und/oder 0 bis 6 % Elektrolyt und/oder 0 bis 5 % wasserlöslichen Polymeren und/oder 0 bis 5 % weiteren Inhaltsstoffen so zusammengesetzt, daß bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen. Bevorzugt sind solche Lösungen, bei denen G_0 zwischen 70 und 450 Pa sowie die Bedingungen für die von G' und G'' im Kreisfrequenzbereich 0,3 bis 50 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen.

Die Erfindung betrifft daher wäßrige, viskoelastische Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

- 15 A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
- B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
- C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
- E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
- 20 F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wäßrige Lösung, liegt und daß bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen.

Bevorzugt sind die Mengen A: 5 bis 20 Gew.-%, B: 0 bis 8 Gew.-%, C: 0 bis 15 Gew.-%, D: 0 bis 5 Gew.-%, E: 0 bis 4 Gew.-%, wobei die Summe aus C, D und E bezogen auf die wäßrige Lösung 3 bis 15 Gew.-% betragen soll.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur gezielten Herstellung wäßriger, viskoelastischer Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend

- 30 A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
- B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
- C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
- E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
- 35 F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile aufgrund physikalischer Messungen so ausgewählt werden, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wäßrige Lösung, liegt, und daß bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen.

Hierbei werden die anionischen Tenside ausgewählt aus den Gruppen Fettalkoholsulfate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Fettalkoholethersulfate mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Monoalkyloxethylsulfosuccinate mit 1 bis 7 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Paraffinsulfonate auf der Basis C_{12} - bis C_{20} -Paraffin, Phosphorsäureester von C_{10} - bis C_{18} -Fettalkoholen und auch Phosphorsäureester oxethylierter C_{10} - bis C_{18} -Fettalkohole mit 3 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, carboxymethylierte C_{10} - bis C_{18} -Fettalkohole mit 2 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, C_{10} - bis C_{18} -Alkylisethionate und C_{12} - bis C_{20} -Olefinsulfonate sowie deren Gemischen. Besonders bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate. Als Kationen werden Alkali-, Ammonium-, C_1 - bis C_3 -Alkylammonium- oder Magnesium-Ionen bevorzugt.

Unter betainischen Tensiden sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine sowie Imidazolinbetaine, alle mit mindestens einer langkettigen Alkylgruppe von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie deren Mischungen zu verstehen (vgl. J. Falbe "Surfactants in Consumer Products", London 1987, S. 117 ff.). Als Beispiel für ein 55 Alkylamidobetain sei das Kokoamidopropylbetain genannt.

Die nichtionischen Tenside werden ausgewählt aus den Gruppen Fettalkoholetherolate, Alkylpolyglycoside, Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyamide, Aminoxide, Sorbitanester und deren Gemischen. Dabei entsprechen die Fettalkoholetherolate der Formel I

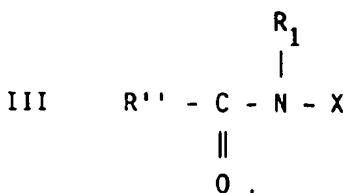
$$I \quad R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_m H,$$

worin R einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl zwischen 1 und 8 bedeuten. Bevorzugt werden für m Zahlen zwischen 2 und 6. Die Alkylpolyglykoside entsprechend der Formel II

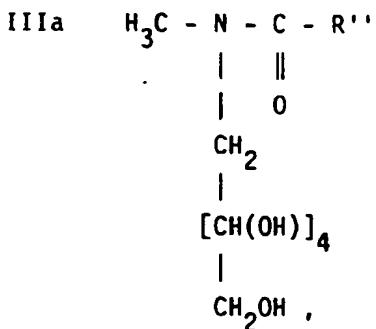
$$\text{II} \quad R' - O - Z_{n_1}$$

10 in der R' gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 16 Kohlenstoff-
 atomen und Zn ein Oligoglycosylradikal bestehend aus 1 bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten bzw.
 Mischungen davon bedeuten. Bevorzugt sind Alkylglucoside mit Glucosidierungsgraden zwischen 1,1 und 2.
 15 Alkylpolyglucoside sind sehr umweltfreundliche neue Tenside, die inzwischen aber gut beschrieben sind
 [vgl. EP 0 070 074, EP 0 384 983; D. Balzer, Tenside Surf. Det. 28, 419 (1991) oder D. Balzer, Langmuir 9,
 3375 (1993)].

N-Alkylpolyhydroxyfettsäureamide entsprechen der Formel III



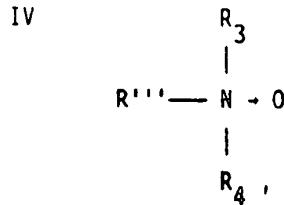
in der R" einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R₁ Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl und X ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit mindestens 3 Hydroxygruppen oder
 30 Gemische davon bedeuten. Besonders bevorzugte Fettsäure-N-Alkylpolyhydroxyamide sind Fettsäure-N-Methylglucamide der Formel IIIa.



in der R'' einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Die erfahrungsgemäß einzusetzenden Verbindungen können bekanntermaßen durch Umsetzung von

50 Fettsäuren bzw. Fettsäureestern mit ggf. N-substituiertem Polyhydroxyalkylamin in der Schmelze, ggf. in Gegenwart alkalischer Katalysatoren hergestellt werden (vgl. EP 0 285 768).
Aminoxide entsprechen der Formel IV



5

10

worin R''' einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und R_3 und R_4 kurzkettige C_1 - bis C_3 -Alkylreste bedeuten.

Bevorzugt werden C_{12} - bis C_{18} -Alkyldimethylaminoxide, die sich z. B. durch H_2O_2 -Oxydation der diesbezüglichen tertiären Amine herstellen lassen (vgl. DE 30 14 510).

15 Sorbitanester werden u. a. von Atlas Powder Co. unter der Bezeichnung SPAN^R bzw. TWEEN^R vertrieben.

Als zuzusetzende Elektrolyte kommen alle Salze in Frage, die sowohl toxikologisch unbedenklich als auch mit den anderen Bestandteilen der Zubereitung verträglich sind. Bevorzugt sind dies NaCl und NH_4Cl , aber auch $MgCl_2$, Na_2SO_4 und auch Alkalosalze von Carbonsäuren wie Natriumcitrat.

20 Wasserlösliche Polymere dienen bei den erfindungsgemäßen Tensidlösungen einer ggf. zweckmäßigen gewöhnlich geringfügigen Modifizierung des rheologischen Profils, das im wesentlichen von der Kombination Tenside/Elektrolyt vorgegeben wird. Gemeint sind hier natürliche Polysaccharide bzw. ihre Derivate wie Xanthan, Guarivate, Natriumalginat, Cellulosederivate wie Hydroxypropyl- oder Hydroxyethylcellulose, aber auch Polyethylenoxide und Polyacrylate. Die Molmassen liegen zwischen 200 000 und 3 000 000
25 g/mol. Bei Derivaten von Polyethylenoxid bzw. oxethylierten mehrwertigen Alkoholen entsprechend EP 0 511 466 liegen auch niedrigere Molmassen vor. Diese Stoffe oder ihre Gemische werden in Konzentrationen bis zu 5 %, vorzugsweise bis zu 4 %, der erfindungsgemäßen Tensidlösung zugesetzt.

Weitere Inhaltsstoffe sind Konditioniermittel (insbesondere kationische Polymere wie z. B. kationische Guartypen oder Hydroxyethylcellulosen bzw. auch andere kationische Polymere entsprechend EP 0 337 30 354), quaternäre Tenside z. B. vom Typ langketiger Alkytrimethylammoniumchloride, Silikonöle vom Typ Dimethylpolysiloxan, rückfettende Substanzen wie Glyceride vom MIGLYOL^R-, SOFTIGEN^R- oder SOFTISAN^R-Typ, besonders hautverträgliche Stoffe wie Eiweißfettsäurekondensate, herstellbar z. B. durch Umsetzung von Pflanzen- oder Tierproteinhydrolysaten und Fettsäurechloriden. Weitere Inhaltsstoffe sind auch spezielle medizinisch wirksame Verbindungen, Puffersubstanzen, Konservierungsmittel und Farbstoffe. Die 35 erfindungsgemäßen Reinigungsflüssigkeiten werden auf einen hautfreundlichen, gewöhnlich schwach-sauren pH-Wert eingestellt.

Die erfindungsgemäß charakteristischen Größen für das jeweilige System G_0 und die Strukturrelaxationszeit τ bzw. ihr reziproker Wert resultieren aus Gleichung (5) bzw. (7). Da G' auch bei Nicht-Maxwell'schen Verhalten bei höheren Frequenzen einem Sättigungswert G_0 zustrebt, gilt Gleichung (5) auch 40 für solche Systeme.

Die erfindungsgemäß Komponenten der wäßrigen Tensidlösung werden unter Röhren - ggf. nach vorheriger Lösung in Wasser - zusammengegeben und nach einer Equilibrierungszeit von wenigstens 24 h und sorgfältig geprüfter Blasenfreiheit der rheologischen Untersuchung unterworfen. Hierzu dienen Oszillationsviskosimeter (u. a. Haake CV 20), die die gleichzeitige Ermittlung von elastischem und viskosem Anteil 45 gestatten. Dies setzt voraus, daß die Messung im linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt wird, der sich mittels Deformationstest ermitteln läßt. Mit der so festgestellten maximalen Amplitude wird die Oszillation der Reinigungslösung bei konstanter Temperatur über den gesamten Frequenzbereich durchgeführt. Registriert werden der Speichermodul G' als elastischer und der Verlustmodul G'' als viskoser Anteil der 50 dem System zugeführten Energie. Es wurde festgestellt, daß sich die erfindungsgemäß wäßrigen Tensidlösungen in den meisten Fällen wie Maxwell'sche Flüssigkeiten (H. Hoffmann und H. Rehage, loc. cit.) verhalten (vgl. Abb. 1). Danach gilt für

$$(1) G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

55

und für

$$5 \quad (2) G'' = \frac{G_0 \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

10 worin ω die Kreisfrequenz ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$), τ (s) die Strukturrelaxationszeit und G_0 (Pa) den Schermodul bedeuten.
 Interessante Grenzfälle sind zu berücksichtigen:
 Für niedrige Frequenzen $\omega \cdot \tau \ll 1$

$$15 \quad G' \approx \omega^2 \quad (3)$$

$$G'' \approx \omega \quad (4)$$

und für hohe Frequenzen $\omega \cdot \tau \gg 1$

$$20 \quad G' \approx G_0. \quad (5)$$

Für den Fall $G' = G''$ folgt

$$25 \quad G_0 = 2 G' \text{ und} \quad (6)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega}. \quad (7)$$

wobei τ die Struktur-Relaxationszeit der Flüssigkeit ist.

Beispiele

30 Die nachstehenden Beispiele sollen das erfundungsgemäße Verfahren erläutern.
 Die Lösungen wurden auf pH 6 eingestellt sowie bei 25 °C rheologisch vermessen. Die Tabelle enthält neben überwiegend erfundungsgemäßen Beispielen auch einige Vergleichsbeispiele, denen Reinigungsflüssigkeiten mit unzureichenden rheologischen Eigenschaften entsprechen, weil sie entweder zu geringe elastische Anteile aufweisen (Beispiel 2 und 5) bzw. ihr ω -Wert zu hoch (Beispiel 20) oder zu niedrig (Beispiel 18) liegt.

Die in der folgenden Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

FAES:	$C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholethersulfat-Natriumsalz mit 2 mol Ethylenoxid/mol
FAECM:	carboxymethyliertes $C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholoxethylat-Natriumsalz mit 4,5 mol Ethylenoxid/mol
40 FASS:	$C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholoxethylatsulfosuccinat-Natriumsalz mit 3 mol Ethylenoxid/mol
Betain:	$C_{12}C_{14}$ -Fettsäureamidopropylbetain
FAO:	$C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholoxethylat mit 3 mol Ethylenoxid/mol
APG:	$C_{12}C_{14}$ -Alkylpolyglucosid mit einem Glucosidierungsgrad von 1,2
45 FAGA:	C_{12} -Fettsäure-N-methylglucamid
PEG:	POLYOX® Resin WSR N-60 K, Union Carbide
Guarderivat:	JAGUAR® HP 60, Meyhall
Xanthan:	KELTROL® T, Kelco
Silikonöl:	AK 100, Wacker
50 JR 400:	UCARE® JR 400 von Amercol
Eiweißfettsäurekondensat:	LAMEPON® S, Henkel
SOFTIGEN® 767:	Oxethyliertes Capryl-Caprinssäurepartialglycerid, Hüls AG

Tabelle (1. Teil)

Beispiel Komponenten	1	2 (V)	3	4	5 (V)	6
FAES	15	15	14	17	23	6
FAECM	-	-	-	-	-	-
FASS	-	-	-	-	-	-
BETAIN	-	-	-	-	-	-
FAO		-	3,5	4	6	-
APG						19
FAGA	-	-	-	-	-	-
NaCl	5	2	2	2	3	-
PEG	-	-	-	-	-	-
Guar	-	-	-	-	-	-
Xanthan	-	-	-	-	-	-
Silikonöl	-	-	-	-	-	-
JR 400	-	-	-	-	-	-
Eiweißfettsäurekondensat	-	-	-	-	-	-
SOFTIGEN R 767	-	-	-	-	-	-
G ₀ (max) (Pa)	280	≈10	280	400	-	400
ω G' = G' ^{''} (rad·s ⁻¹)	7	142	14	18	130	23

45

50

55

Tabelle (2. Teil)

Beispiel Komponenten	7	8	9	10	11	12
FAES	4	7,5	8,5	10	7,5	10
FAECM	-	-	3,0	-	-	-
FASS	-	-	-	-	7,5	-
BETAIN	-	-	-	2	-	2
FAO	-	-	-	-	-	-
APG	13	7,5	8,5	5	-	-
FAGA	-	-	-	-	2	5
NaCl	-	2	2	1	4	-
PEG	-	-	-	-	-	-
Guar	-	-	-	-	-	-
Xanthan	-	-	-	-	-	-
Silikonöl	-	-	-	-	-	-
JR 400	-	-	-	-	-	-
Eiweißfettsäurekondensat	-	-	-	-	-	-
SOFTIGEN R 767	-	-	-	-	-	-
G_0 (max) (Pa)	100	180	200	180	110	160
$\omega_{G'} = G''$ (rad·s ⁻¹)	15	20	22	24	43	22

45

50

55

Tabelle (3. Teil)

Beispiel Komponenten	13	14	15	16	17	18(V)
FAES	12	5	7,5	7,5	7,5	15
FAECM	-	-	-	-	-	-
FASS	-	-	-	-	-	-
BETAIN	5	2	-	-	-	-
FAO	-	-	-	-	-	-
APG	-	-	7,5	7,5	7,5	-
FAGA	-	10	-	-	-	-
NaCl	3	-	1	2	2	0,5
PEG	-	-	-	-	-	-
Guar	-	-	-	-	-	2,5
Xanthan	-	-	1	-	-	-
Silikonöl	-	-	-	-	-	-
JR 400	-	-	-	2	2	-
Eiweißfettsäurekondensat	-	-	-	-	1	-
SOFTIGEN R 767	-	-	-	-	-	-
G ₀ (max) (Pa)	200	400	80	300	320	230
ω G' = G'' (rad·s ⁻¹)	5	25	50	6	34	0,02

45

50

55

Tabelle (4. Teil)

Beispiel Komponenten	19	20 (v)	21	22	23
FAES	15	15	10	10	8
FAECM	-	-	7	7	-
FASS	-	-	-	-	-
BETAIN	-	-	2	2	4
FAO	-	-	-	-	-
APG	-	-	-	-	4
FAGA	-	-	-	-	1
NaCl	0,5	0,5	2,8	2,8	2
PEG	-	1,5	-	-	-
Guar	1,5	-	-	-	-
Xanthan	-	-	-	-	-
Silikonöl	-	-	-	-	-
JR 400	-	-	-	-	1
Eiweißfettsäurekondensat	-	-	2	2	2
SOFTIGEN R 767	-	-	-	-	1
G ₀ (max) (Pa)	140	100	175	200	200
ω G' = G'' (rad·s ⁻¹)	1	60	50	7	41

Patentansprüche

50 1. Wäßrige, viskoelastische Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im wesentlichen enthaltend
 A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
 B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
 C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
 D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
 E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
 F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die
 Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wäßrige Lösung, liegt,

und daß bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 50 und 500 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad·s⁻¹ liegen.

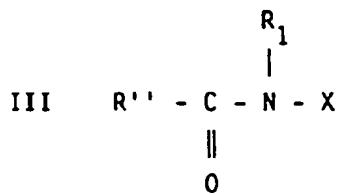
- 5 2. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 70 und 450 Pa sowie die Bedingungen für die Identität von G' und G'' im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,3 und 50 rad·s⁻¹ liegen.
- 10 3. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die anionischen Tenside aus den Gruppen Fettalkoholsulfate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Fettalkoholethersulfate mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, carboxymethylierte Fettalkoholoxethylate mit 2 bis 20 mol Ethylenoxid/mol, 15 Monoalkyloxethylatsulfosuccinate mit 1 bis 7 mol Ethylenoxid/mol und 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Paraffinsulfonate mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Phosphorsäureester von C₁₀- bis C₁₈-Fettalkoholen und Phosphorsäureester oxethylierter C₁₀- bis C₁₈-Fettalkohole, C₁₀- bis C₁₈-Alkylsitionate sowie Olefinsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. 20 Alkylengruppen und Alkali-, Ammonium-, C₁-bis C₃-Alkylammonium bzw. Mg als Gegenionen bzw. ihren Gemischen ausgewählt werden.
- 4. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß als betainische Tenside Alkylamidobetaine, Alkylbetaine sowie Imidazolinbetaine jeweils mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe bzw. deren Gemische eingesetzt werden.
- 5. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß als nichtionische Tenside Fettalkoholoxethylate, Alkylpolyglucoside, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyamide, Aminoxide, Sorbitanester und deren Gemische verwendet werden.
- 6. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß die Fettalkoholoxethylate durch die Formel I

$$\text{I} \quad \text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m \text{H},$$

in der R gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl zwischen 1 und 8 ist, beschrieben werden.
- 40 7. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkylpolyglycoside durch die Formel II

$$\text{II} \quad \text{R}' - \text{O} - \text{Z}_n,$$

in der R' gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen und Z_n ein Oligoglycosylradikal bestehend aus 1 bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten bzw. Mischungen davon bedeuten, beschrieben werden.
- 45 8. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die N-Alkylpolyhydroxyfettsäureamide der Formel III



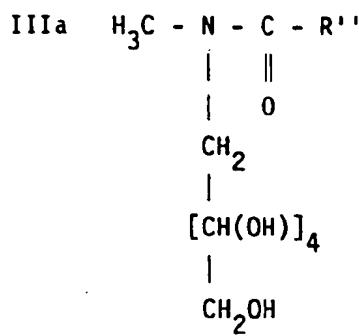
10

entsprechen,
in der R''' einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R₁ Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl und X ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit mindestens 3 Hydroxygruppen oder Gemische davon bedeuten.

15

9. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Fettsäure-N-Alkylpolyhydroxyamide Fettsäure-N-Methylglucamide der Formel IIIa

20



25

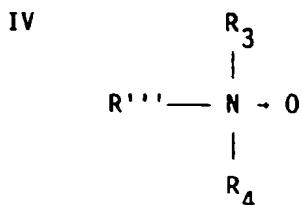
30

entsprechen, in der R''' einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet.

10. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkylaminoxide der Formel IV

45

50



55

entsprechen, in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und R₃ bzw. R₄ Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl bedeuten.

11. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Elektrolyt Alkali-, Ammonium-, Magnesiumchlorid, Alkalisulfat oder carbonsaure Alkalosalze

sowie deren Mischungen verwendet werden.

12. Wässrige, viskoelastisch Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß als wasserlösliche Polymere Polysaccharide vom Xanthan bzw. Guartyp, deren Derivate, Cellulose-
derivate, Polyethylenoxide sowie Polyacrylate eingesetzt werden.
13. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Polymere Molmassen zwischen 200 000 und 3 000 000 g/mol besitzen.
14. Wässrige, viskoelastische Tensidlösung nach den Ansprüchen 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß als weitere Inhaltsstoffe Rückfetter, Konditioniermittel, medizinische Wirkstoffe, Puffersubstanzen,
Farbstoffe, Parfums und Konservierungsstoffe eingesetzt werden.
15. Verfahren zur gezielten Herstellung wässriger, viskoelastischer Tensidlösungen zur Reinigung von Haar
und Haut im wesentlichen enthaltend
20 A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,
25 dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile aufgrund physikalischer Messungen so ausgewählt
werden, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und
E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wässrige Lösung, liegt, und daß bei Temperatu-
ren zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 der Schermodul G_0 der Lösung zwischen 50 und 500 Pa
30 sowie die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Kreisfrequenz-
bereich zwischen 0,1 und 60 rad·s⁻¹ liegen.

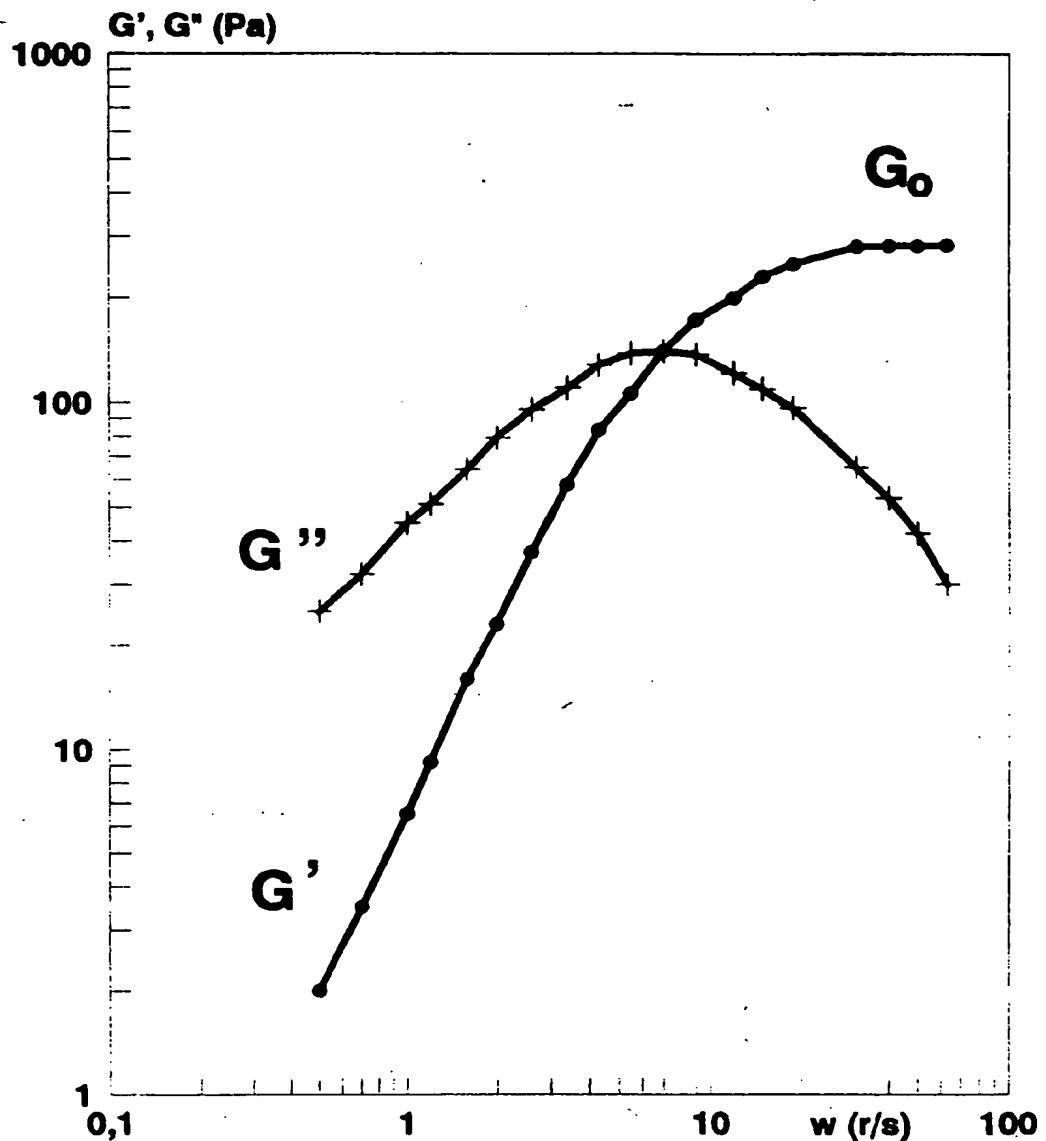
35

40

45

50

55



**G' und G'' in Abhangigkeit der Kreisfrequenz bei 15% FAES/5% NaCl
Amplitude 4 Grad**



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 681 832 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
20.09.2000 Patentblatt 2000/38(51) Int. Cl.⁷: A61K 7/50, A61K 7/06,
A61K 7/48(43) Veröffentlichungstag A2:
15.11.1995 Patentblatt 1995/46

(21) Anmeldenummer: 95103283.8

(22) Anmeldetag: 08.03.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE(72) Erfinder: Balzer, Dieter, Dr.
D-45721 Haltern (DE)

(30) Priorität: 11.05.1994 DE 4416566

(74) Vertreter:
Schupfner, Gerhard D., Dr. Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte
Müller, Schupfner & Gauger
Postfach 17 53
21236 Buchholz (DE)(71) Anmelder:
RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineralöl und
Chemie
22297 Hamburg (DE)

(54) Wässrige viskoelastische Tensidlösungen zur Haar- und Hautreinigung

(57) Die Erfindung betrifft wässrige, viskoelastische
Tensidlösungen zur Reinigung von Haar und Haut im
wesentlichen enthaltend

A: 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid,
B: 0 bis 10 Gew.-% betainisches Tensid,
C: 0 bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid,
D: 0 bis 6 Gew.-% Elektrolyt,
E: 0 bis 5 Gew.-% wasserlösliches Polymer,
F: 0 bis 5 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus A, B und C mindestens 10 Gew.-% beträgt und die Summe aus C, D und E zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen jeweils auf die wässrige Lösung, liegt.

Der Schermodul G_0 der Lösung liegt bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C und pH 4 bis 8 zwischen 50 und 500 Pa. Die Bedingungen für die Identität von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' liegen im Kreisfrequenzbereich zwischen 0,1 und 60 rad · s⁻¹.

Durch Einhalten dieser Bedingungen erhalten die Flüssigkeiten für die vorgesehenen Anwendungszwecke optimales Fließverhalten.

EP 0 681 832 A3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Europäisches **EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT**

Patentamt

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-
übereinkommens für das weitere Verfahren als
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 95 10 3283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 217 652 A (IOVANNI CARL F) 8. Juni 1993 (1993-06-08) * Beispiele 1,2 *	1-5,12, 14,15	A61K7/50 A61K7/06 A61K7/48
X	WO 94 03146 A (DECOSTER SANDRINE ;OREAL (FR); VERITE CLAUDE (FR); BEAUQUEY BERNAR) 17. Februar 1994 (1994-02-17) * Beispiele 1-10 *	1-5,7, 11-15	
X	WO 94 03152 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17. Februar 1994 (1994-02-17) * Beispiele 1,2 *	1-4, 11-15	
X	WO 92 04882 A (PROCTER & GAMBLE) 2. April 1992 (1992-04-02) * Beispiele 1-8 *	1-3,5,7, 11-15	
X	US 4 272 515 A (HOFMAN KEITH ET AL) 9. Juni 1981 (1981-06-09) * Beispiel 1 *	1-3, 11-15	
		-/-	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) A61K
UVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU in einem solchen Umfang nicht entspricht bzw. entsprechen, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik für diese Ansprüche nicht, bzw. nur teilweise, möglich sind.			
Vollständig recherchierte Patentansprüche:			
Unvollständig recherchierte Patentansprüche:			
Nicht recherchierte Patentansprüche:			
Grund für die Beschränkung der Recherche: Siehe Ergänzungsblatt C			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. Juli 2000	Sierra Gonzalez, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betreft Anspruch	
A	H. HOFFMANN: "Rheology of Surfactant Solutions" SURFACTANT SOLUTION, SURFACTANT SCIENCE SERIES, Bd. 22, 1987, Seite 209-239 XP000925085 * Seite 226-235 * -----	1-15	
A	H. HOFFMANN: "Interfacial Tensions, Micellar Structures, and Macroscopic Properties of Surfactant Systems." SURFACTANT SCIENCE SERIES, Bd. 44, 1992, Seiten 169-192, XP000925084 * Seite 180-184 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE
ERGÄNZUNGSBLETT C

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3283

Unvollständig recherchierte Ansprüche:
1-15

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Die geltenden Patentansprüche 1-15 sind auf ein Produkt und ein Verfahren, das (u.a.) mittels folgender Parameter definiert wird, zu beziehen:

- P1: Schermodul
- P2: Speichermodul
- P3: Verlustmodul

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 84 EPÜ erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf die Zusammensetzung im Anspruch 1, die Seite 2, Zeilen 12-25 und die Beispiele 1-23, ohne Berücksichtigung dieser Parameter.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 95 10 3283

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5217652		08-06-1993	KEINE		
WO 9403146	A	17-02-1994	FR CA DE DE EP ES JP	2694191 A 2141552 A 69305353 D 69305353 T 0652741 A 2092833 T 7509480 T	04-02-1994 17-02-1994 14-11-1996 20-02-1997 17-05-1995 01-12-1996 19-10-1995
WO 9403152	A	17-02-1994	AU AU BR CA CZ DE DE EP ES HU JP PL SK ZA	676189 B 4706893 A 9306853 A 2141328 A 950302 A 69325657 D 69325657 T 0658100 A 2134266 T 71956 A 7509708 T 307345 A 15895 A 9305695 A	06-03-1997 03-03-1994 08-12-1998 17-02-1994 13-09-1995 19-08-1999 09-12-1999 21-06-1995 01-10-1999 28-02-1996 26-10-1995 15-05-1995 13-09-1995 06-02-1995
WO 9204882	A	02-04-1992	AU BR CA CN CZ DE DE EP ES FI HU JP MX NO PT SK TR	8730291 A 9106867 A 2090233 A 1060782 A 9300453 A 69115282 D 69115282 T 0548265 A 2080962 T 931225 A 64206 A 6501011 T 9101189 A 931002 A 99003 A 22193 A 26415 A	15-04-1992 20-07-1993 22-03-1992 06-05-1992 16-02-1994 18-01-1996 18-07-1996 30-06-1993 16-02-1996 19-03-1993 28-12-1993 27-01-1994 04-05-1992 19-03-1993 31-07-1992 07-07-1993 15-03-1995
US 4272515	A	09-06-1981	GB AR AT	1584364 A 218629 A 376566 B	11-02-1981 30-06-1980 10-12-1984

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 95 10 3283

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4272515 A			
	AT 427477 A	15-03-1981	
	AU 513953 B	15-01-1981	
	AU 2621777 A	04-01-1979	
	BE 855845 A	19-12-1977	
	BR 7703795 A	18-04-1978	
	CA 1088867 A	04-11-1980	
	CH 627643 A	29-01-1982	
	DE 2727255 A	29-12-1977	
	ES 459946 A	16-08-1978	
	FR 2355497 A	20-01-1978	
	IT 1083535 B	21-05-1985	
	JP 1555440 C	23-04-1990	
	JP 52155608 A	24-12-1977	
	JP 60017768 B	07-05-1985	
	NL 7706750 A	23-12-1977	
	NO 772142 A,B,	22-12-1977	
	PT 66688 A,B	01-07-1977	
	SE 434118 B	09-07-1984	
	SE 7707128 A	22-12-1977	
	ZA 7703674 A	28-02-1979	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)